

## PROCESO PARA EL HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO DE HIDROCARBUROS PESADOS DEL PETRÓLEO

### DESCRIPCIÓN

#### CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un proceso de la industria de la refinación del petróleo, en el cual se lleva a cabo un hidrotratamiento catalítico de hidrocarburos pesados del petróleo con objeto de mejorar sus propiedades.

#### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La evolución de la industria de la refinación ha llevado a que el hidrotratamiento de hidrocarburos pesados del petróleo adquiriera una importancia tecnológica y económica similar a los procesos de hidrodesintegración y de reformación catalítica. Entre los hidrocarburos pesados del petróleo se encuentran los crudos pesados, los crudos extrapesados, mezclas de crudos pesados y ligeros, y residuales del petróleo, tales como residuos de la destilación atmosférica o de vacío, que presentan una gravedad específica menor a 32 °API y un contenido de destilados recuperados @ 538°C menor al 80 %volumen.

La producción de crudos pesados y la disponibilidad de residuales del petróleo con contenidos elevados de azufre y metales, además de las exigencias en cuanto al mejoramiento de los combustibles en su calidad ecológica,

provocaron el desarrollo y la expansión de procesos de hidrotratamiento de este tipo de cargas para su refinación.

Desde la década de los 70's se tienen reportes del hidrotratamiento de residuales del petróleo, en los que se establece como propósito principal la recuperación de fracciones destilables valiosas con baja concentración de heteroátomos pesados.

Los crudos pesados requieren un tratamiento similar a los residuales del petróleo para su procesamiento, debido a que se caracterizan por su baja relación Hidrógeno/Carbono (H/C), alta viscosidad, alto contenido de contaminantes, fundamentalmente azufre, nitrógeno y metales, y bajo rendimiento de destilados.

El sistema reaccionante es la parte del proceso en donde se ha puesto más atención para el tratamiento de este tipo de cargas, el cual puede ser de lecho fijo, de lecho ebulente o en fase dispersa, siendo los de lecho fijo los más utilizados en la industria de la refinación.

La alta concentración de metales en los crudos pesados y en residuales del petróleo se refleja en una rápida desactivación de los catalizadores, por lo cual es importante que estas cargas sean desmetalizadas en una primera etapa de su tratamiento para maximizar la remoción de otros contaminantes en etapas posteriores, incrementando de esta forma el ciclo de vida de los catalizadores utilizados en estas etapas.

Los procesos de refinación más eficientes en la remoción de contaminantes son los de hidrotratamiento, los cuales se aplican prácticamente a todas las fracciones del petróleo tales como: naftas, destilados intermedios, destilados de

vacío, residuos, etc. En el caso de crudos pesados y residuales del petróleo, en donde se desea la remoción simultánea de varios contaminantes, principalmente: metales, azufre, nitrógeno y asfaltenos; se requiere de una selección apropiada del tipo de reactor, de catalizadores con alta actividad y selectividad a estas reacciones, así como de condiciones de operación que hagan al proceso rentable.

El mejoramiento de un hidrocarburo pesado del petróleo implica su procesamiento para remover contaminantes y aumentar la relación Hidrógeno/Carbono (H/C), usualmente mediante la utilización de esquemas de proceso basados en el hidrotratamiento.

Los procesos comerciales que existen en la actualidad realizan el hidrotratamiento de hidrocarburos pesados del petróleo a condiciones de operación con presiones elevadas, en el intervalo de 140 a 220 kg/cm<sup>2</sup> para reactores de lecho fijo y de lecho ebullente, con lo que se obtienen conversiones altas. Para mantener la continuidad en la operación de estos procesos, la formación de sedimentos y lodos se limita a un contenido máximo de 0.80 %peso.

La operación de los procesos de hidrotratamiento de hidrocarburos pesados del petróleo a bajas presiones, inferiores a 140 kg/cm<sup>2</sup>, ha estado limitada por la formación de sedimentos y lodos, problema característico de estos procesos. La formación de sedimentos y lodos se incrementa al aumentar la conversión de fracciones pesadas (temperatura de ebullición > 538°C) a fracciones ligeras o al disminuir la presión en los reactores. Por esta razón, los procesos comerciales de hidrodesintegración de hidrocarburos pesados operan a condiciones de operación

con altas presiones, superiores a  $140 \text{ kg/cm}^2$ , a fin de obtener conversiones atractivas de las fracciones pesadas.

Como referencias de patentes que se relacionan con procesos de hidrotratamiento de hidrocarburos pesados del petróleo se tienen las siguientes  
5 invenciones:

La patente norteamericana US 5,591,325 de enero 7 de 1997 reclama un proceso catalítico para el hidrotratamiento de aceites pesados del petróleo en dos etapas. La primera etapa se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo para una remoción no mayor del 80 % de Níquel + Vanadio (Ni+V), preferentemente de 30  
10 a 70 %, aunque en sus ejemplos da a conocer remociones entre 45.3 y 47%. Las condiciones de operación en esta etapa son las siguientes: temperatura de 320 a 410 °C, presión de 50 a 250  $\text{kg/cm}^2$ , espacio velocidad (LHSV) de 0.1 a 2.0  $\text{h}^{-1}$  y relación Hidrógeno/Hidrocarburo ( $\text{H}_2/\text{HC}$ ) de 300 a 1,200  $\text{nl/l}$ . La segunda etapa es para la remoción de azufre, nitrógeno y metales remanentes en un reactor de  
15 lecho ebullente a las siguientes condiciones de operación: temperatura de 350 a 450 °C, presión de 50 a 250  $\text{kg/cm}^2$ , LHSV de 0.2 a 10.0  $\text{h}^{-1}$  y relación  $\text{H}_2/\text{HC}$  de 500 a 3,000  $\text{nl/l}$ .

Al respecto, es importante hacer notar que dicha patente ejemplifica puntualmente el hidrotratamiento en dos etapas de reacción de un residuo  
20 atmosférico a las siguientes condiciones de operación: presión de 150  $\text{kg/cm}^2$ , LHSV de 0.2  $\text{h}^{-1}$ , temperatura de 370 y 395 °C para la primera y segunda etapas, respectivamente, y relación  $\text{H}_2/\text{HC}$  de 700  $\text{nl/l}$ , obteniéndose remociones totales de Ni+V de 109 ppm, nitrógeno total de 1,970 ppm, insolubles en n-C<sub>7</sub> (asfaltenos) de 6.6 %peso y azufre total de 3.78 %peso, además de una

formación de sedimentos y lodos de 0.01 %peso. Dicha patente también reclamaba la utilización de un catalizador a base de un metal de los grupos VIA, VIII y V para la etapa I y un catalizador con un metal hidrogenante soportado en un óxido orgánico para la etapa II.

5        La patente norteamericana US 5,779,992 de julio 14 de 1998, continuación en parte de la patente norteamericana US 5,591,325, se relaciona con un aparato el cual comprende: a') un reactor de lecho fijo empacado con un catalizador para hidrodeshidrogenar un aceite pesado del petróleo, y b') un reactor de lecho suspendido empacado con un catalizador de hidrodesulfurización para hidrotratar  
10 el producto efluente del reactor de la sección a'). De acuerdo con el aparato de esta invención primero se alimenta un aceite pesado del petróleo a un reactor de lecho fijo empacado con catalizador de hidrodeshidrogenación y después b) el aceite pesado del petróleo hidrodeshidrogenado en la etapa a) se alimenta a un reactor de lecho suspendido con un catalizador de hidrodesulfurización para  
15 efectuar un hidrotratamiento más profundo del mismo. El hidrotratamiento puede efectuarse por un período de tiempo prolongado. Las condiciones de operación son similares a las descritas en la patente US 5,591,325.

La patente mexicana MX 179,301 de agosto 25 de 1995, otorgada al Instituto Mexicano del Petróleo, se refiere a un procedimiento de hidrotratamiento de  
20 aceites crudos pesados para la obtención de crudo sintético, con un intervalo de gravedad API de 25 a 40. Este proceso comprende los pasos de: hidrotratamiento catalítico de aceites crudos pesados con gravedad API menor de 24, con un intervalo de temperaturas inicial y final de ebullición desde la temperatura ambiente hasta 800 °C a la presión de 760 mmHg y contenidos de contaminantes

mayores de 2 %peso de azufre, 1,000 ppm de nitrógeno, 150 ppm de metales (níquel y vanadio) y 5 %peso de asfaltenos; separación del efluente del reactor en una fase líquida y otra de vapor, y envío de la fase líquida a un agotador. Mediante este proceso se recupera un crudo tratado o mejorado con bajo contenido de contaminantes, pudiéndose procesar como una carga 100 % en un esquema convencional de refinación, incrementándose el rendimiento de destilados y la calidad de los mismos.

La patente US 3,901,792 de agosto 26 de 1975 reclama un método para el desmetalizado y desulfurado de crudo o residuo atmosférico en múltiples etapas.

Inicialmente, la carga pesada se introduce con hidrógeno dentro de un lecho catalítico en ebullición a las siguientes condiciones de operación: presión de 68 a 170 kg/cm<sup>2</sup>, temperatura de 387 a 440 °C, LHSV de 0.20 a 1.5 h<sup>-1</sup>, donde el grado de desmetalización es del orden de 50 a 80 %peso o más, dependiendo de la cantidad de níquel y vanadio de la carga. La fracción ligera sale por la parte superior del reactor como gas ácido para la posterior recuperación de las fracciones ligeras de hidrocarburos, mientras que el efluente líquido se envía a una segunda etapa de reacción mezclado con una corriente de hidrógeno para su hidrodesulfuración en un lecho de las mismas características que el de la primera etapa. En la parte superior del reactor, se recupera la fracción gaseosa para su posterior tratamiento, mientras que el efluente líquido recuperado de este segundo reactor se envía a un posterior fraccionamiento o tratamiento.

La patente norteamericana US 4,166,026 de agosto 28 de 1979 protege un proceso de hidrotratamiento de hidrocarburos pesados en dos etapas, tales como crudos pesados, crudos despuntados, residuos de vacío o aceites bituminosos

- con alto contenido de asfaltenos, metales pesados y azufre. El aceite pesado se calienta junto con una corriente de hidrógeno en una primera etapa de hidrodeshidrogenación e hidrodeshidratación de los asfaltenos. El efluente después de someterse a esta primera etapa, se envía a un separador gas-líquido, donde la
- 5 fracción gaseosa rica en hidrógeno, ácido sulfhídrico e hidrocarburos ligeros se envía a un agotamiento para la recuperación de los hidrocarburos ligeros, mientras que el efluente líquido junto con una parte del hidrógeno de recirculación, pasa a una segunda etapa de reacción donde se realizan las reacciones de hidrodeshidrogenación e hidrodeshidratación principalmente.
- 10 Posteriormente, el efluente de este paso se envía a un separador gas-líquido, donde el producto líquido se recupera y se conduce a un separador para la obtención de una fracción ligera y una pesada. Mientras, la fracción gaseosa rica en hidrógeno, ácido sulfhídrico e hidrocarburos ligeros se envía a un agotamiento para la recuperación de los hidrocarburos ligeros y la fracción gaseosa rica en
- 15 hidrógeno y ácido sulfhídrico para su lavado en una unidad posterior. Las condiciones de operación a las cuales opera el proceso preferentemente en cualquiera de las dos etapas son las siguientes: presión de 30 a 250 kg/cm<sup>2</sup>, temperatura de 350 a 450 °C, relación H<sub>2</sub>/HC de 100 a 2,000 litros normales por litro de carga y LHSV de 0.1 a 10.0 h<sup>-1</sup>.
- 20 El proceso de la presente invención presenta diferencias considerables en cuanto a objetivos, condiciones de operación y resultados con respecto a las referencias anteriores, puesto que se lleva a cabo mediante la combinación de condiciones de operación con baja presión, del tipo de reactor y del tipo de carga a hidrotreatar, que en su conjunto proporcionan capacidad alta de remoción de

metales, de azufre, de nitrógeno y de asfaltenos, además de limitar la formación de sedimentos y lodos, para la obtención de un hidrocarburo hidrotratado de propiedades mejoradas; las cuales se presentan con claridad y detalle en los capítulos siguientes.

5

### ESPECIFICACIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un proceso de la industria de la refinación del petróleo, en el cual se lleva a cabo un hidrotratamiento catalítico de hidrocarburos pesados del petróleo, en dos etapas de reacción que emplean  
10 reactores de lecho fijo o de lecho ebullente, mediante la combinación de condiciones de operación con baja presión, del tipo de reactor y del tipo de carga a hidrotratar, que en su conjunto proporcionan una alta capacidad de remoción de metales, de azufre, de nitrógeno y de asfaltenos, además de limitar la formación de sedimentos y lodos, para la obtención de un hidrocarburo hidrotratado de  
15 propiedades mejoradas.

Entre los hidrocarburos pesados del petróleo que se pueden hidrotratar con el proceso de la presente invención se encuentran los crudos pesados, crudos extrapesados, mezclas de crudos pesados y ligeros, y residuales del petróleo, tales como residuos de la destilación atmosférica o de vacío, que presentan una  
20 gravedad API menor a 32° y un contenido de destilados recuperados @ 538 °C menor a 80 %volumen.

Por lo tanto, es un objeto de esta invención proporcionar un proceso para el hidrotratamiento catalítico de hidrocarburos pesados del petróleo, mediante la combinación de condiciones de operación con baja presión, del tipo de reactor y



del tipo de carga a hidrotratar, que en su conjunto limitan la formación de sedimentos y lodos.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para el hidrotratamiento catalítico de hidrocarburos pesados del petróleo que presentan  
5 una gravedad API menor a 32° y un contenido de destilados recuperados @ 538°C menor al 80 %volumen.

Un objeto más de la presente invención es proporcionar un proceso para el hidrotratamiento catalítico de hidrocarburos pesados del petróleo, mediante el cual se obtiene un hidrocarburo de propiedades mejoradas con un mínimo  
10 contenido de sedimentos y lodos.

Otro objeto más de la presente invención es proporcionar un proceso para el hidrotratamiento catalítico de hidrocarburos pesados del petróleo, que tiene una alta capacidad de remoción de metales, de azufre, de nitrógeno y de asfaltenos, además de limitar la formación de sedimentos y lodos.

15 Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un proceso para el hidrotratamiento catalítico de hidrocarburos pesados del petróleo, mediante el cual se obtiene un hidrocarburo de propiedades mejoradas que se puede utilizar como carga a procesar en el esquema convencional de refinación o vender como hidrocarburo del petróleo con propiedades mejoradas.

20 Todavía otro objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para el hidrotratamiento catalítico de hidrocarburos pesados del petróleo, que se puede ubicar antes del proceso convencional de refinación.

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 representa un diagrama de flujo que ilustra la mejor forma conocida por el solicitante de llevar a cabo el proceso propuesto en la presente invención y que sirve de referencia en los ejemplos de aplicación, para la obtención de un hidrocarburo hidrotratado de propiedades mejoradas y mínimo contenido de sedimentos y lodos en el producto.

Aún cuando el esquema de la figura 1 ilustra disposiciones específicas de equipos con los que se puede llevar a la práctica este invento, no debe entenderse que limita la invención a algún equipo específicamente.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

A continuación se describe el mejor método conocido por el solicitante para llevar a cabo el hidrotratamiento de hidrocarburos pesados del petróleo en dos etapas de reacción, en reactores de lecho fijo o ebullente, con diferentes catalizadores de hidrotratamiento, cuyo efecto principal es el hidrodesmetalizado del hidrocarburo pesado del petróleo y la hidrodesintegración de asfaltenos en la primera etapa, y la hidrodesulfurización e hidrodesnitrogenación del hidrocarburo pesado del petróleo en la segunda etapa, mediante la combinación de condiciones de operación con baja presión, del tipo de reactor y del tipo de carga a hidrotratar, que en su conjunto proporcionan una alta capacidad de remoción de metales, de azufre, de nitrógeno y de asfaltenos, además de limitar la formación de sedimentos y lodos, para la obtención de un hidrocarburo hidrotratado de propiedades mejoradas.

En general, no existe limitación del tipo de hidrocarburo a emplearse como alimentación al proceso de la presente invención. Entre los hidrocarburos pesados del petróleo que se pueden hidrotratar con el proceso de la presente invención se encuentran los crudos pesados, crudos extrapesados, mezclas de crudos pesados y ligeros, y residuales del petróleo, tales como residuos de la destilación atmosférica o de vacío, que presentan una gravedad API menor a 32° y un contenido de destilados recuperados @ 538 °C menor al 80 %volumen. Los ejemplos de aplicación de la presente invención incluyen crudos pesados y residuos, estos últimos provenientes de destilaciones atmosférica y de vacío.

La presente invención comprende las etapas de:

- I. Alimentar el hidrocarburo pesado del petróleo a un reactor de lecho fijo o ebullente con un catalizador de hidrotratamiento, cuyo efecto principal es el hidrodesmetalizado del hidrocarburo pesado del petróleo y la hidrodesintegración de asfaltenos, y
- II. Alimentar el hidrocarburo pesado del petróleo hidrotratado en la etapa I a un reactor de lecho fijo o ebullente con un catalizador de hidrotratamiento, para un efecto más profundo de hidrodesulfurización e hidrodesnitrogenación del hidrocarburo pesado del petróleo.

Debido a que los hidrocarburos pesados del petróleo contienen una gran cantidad de compuestos pesados precursores de los sedimentos y lodos, es inevitable su formación durante su hidrotratamiento, por lo que el proceso de la presente invención se lleva a cabo mediante la combinación de condiciones de operación con baja presión, del tipo de reactor y del tipo de carga a hidrotratar, que en su conjunto proporcionan una alta capacidad de remoción de metales, de

azufre, de nitrógeno y de asfaltenos, además de limitar la formación de sedimentos y lodos, para la obtención de un hidrocarburo hidrotratado de propiedades mejoradas.

Al respecto, es conveniente señalar que los lodos y sedimentos son  
5 compuestos que se producen durante las reacciones de hidrotratamiento a través de la hidrodeseintegración de resinas y fracciones asfálticas ligeras, así como por la desalquilación de asfaltenos pesados presentes en los hidrocarburos pesados, al reducirse la solubilidad mutua de estos últimos se provoca la sedimentación y la formación de lodos. Otra fuente de formación de sedimentos  
10 es mediante la atrición del catalizador de hidrotratamiento durante la operación, la cual se da preferentemente en reactores de lecho ebullente.

Asimismo, es importante precisar que cuando la reacción se efectúa a presiones de reacción bajas, como se realiza en la presente invención, la hidrodeseintegración de las fracciones pesadas de los hidrocarburos pesados del  
15 petróleo se lleva a cabo de forma moderada, de manera tal que se logra una conversión de la carga también moderada, encontrándose además que al llevarse a cabo el proceso a condiciones de operación con baja presión la formación de sedimentos y lodos se favorece, por lo que el proceso de la presente invención se lleva a cabo mediante la combinación de condiciones de operación con baja  
20 presión, del tipo de reactor y del tipo de carga a hidrotratar, que en su conjunto limitan la formación de sedimentos y lodos.

El solicitante de la presente invención ha encontrado que de manera sorprendente se mejoran las propiedades de la alimentación y se limita la formación de sedimentos y lodos en el producto, al llevarse a cabo en dos etapas

de reacción a las condiciones de operación con baja presión que se relacionan enseguida:

### CUADRO I

#### Condiciones generales de operación con baja presión

PARÁMETRO	Intervalo general de operación
Presión, $\text{kg/cm}^2$	40 - 130
Temperatura, $^{\circ}\text{C}$	320 - 450
Espacio velocidad (LHSV), $\text{h}^{-1}$	0.2 - 3.0
Relación Hidrógeno/Hidrocarburo ( $\text{H}_2/\text{HC}$ ), litros normales por litro de carga (ln/l)	350 - 1,200

5

Más específicamente, el solicitante ha encontrado que las condiciones de operación con baja presión para cada etapa son:

### CUADRO II

#### Condiciones específicas de operación con baja presión

#### para la Etapa I

PARÁMETRO	Intervalo de operación	Intervalo preferente de operación
Catalizador	Selectivo hacia hidrodesmetalizado de hidrocarburos e hidrodesintegración de asfaltenos	
Presión, $\text{kg/cm}^2$	40 - 130	45 - 90
Temperatura, $^{\circ}\text{C}$	320 - 450	350 - 450
Espacio velocidad (LHSV), $\text{h}^{-1}$	0.2 - 3.0	0.2 - 2
Relación Hidrógeno/Hidrocarburo ( $\text{H}_2/\text{HC}$ ), ln/l	350 - 1,200	450 - 1,050

10

**CUADRO III****Condiciones específicas de operación con baja presión  
para la Etapa II**

<b>PARÁMETRO</b>	<b>Intervalo de operación</b>	<b>Intervalo preferente de operación</b>
<b>Catalizador</b>	Selectivo hacia hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación de hidrocarburos	
<b>Presión, kg/cm<sup>2</sup></b>	40 - 130	45 - 90
<b>Temperatura, °C</b>	320 - 450	330 - 450
<b>Espacio velocidad (LHSV), h<sup>-1</sup></b>	0.2 - 3.0	0.2 - 2
<b>Relación Hidrógeno/Hidrocarburo (H<sub>2</sub>/HC), ln/l</b>	350 - 1,200	450 - 1,050

5 Es importante aclarar que los catalizadores de hidrotratamiento utilizados en las dos etapas de reacción difieren en sus propiedades físicas, químicas y texturales, lo que resulta en diferente selectividad hacia la remoción de contaminantes.

Los hidrocarburos hidrotratados mediante el proceso de la presente  
 10 invención presentan mejoras considerables en sus propiedades, con respecto al hidrocarburo pesado alimentado, al modificar principalmente las siguientes propiedades específicas: gravedad API hasta en aproximadamente 15 unidades y contenido de destilados recuperados @ 538 °C hasta en aproximadamente 50 %volumen, respecto a la alimentación, con un mínimo contenido de sedimentos y  
 15 lodos.

Cabe destacar que aún cuando se remueven cantidades elevadas de impurezas del hidrocarburo pesado del petróleo, el proceso de la presente invención al llevarse a cabo mediante la combinación de condiciones de operación con baja presión, del tipo de reactor y del tipo de carga a hidrotratar,

inesperadamente mantiene un contenido bajo de sedimentos y lodos, sin que se produzcan taponamientos por estos materiales durante su operación continua.

De acuerdo con el proceso de la presente invención, una mezcla de hidrocarburos pesados del petróleo e hidrógeno se precalienta para posteriormente llegar hasta su temperatura de reacción en un calentador a fuego directo.

En una primera etapa de reacción, la mezcla de hidrocarburos pesados del petróleo e hidrógeno se alimenta al reactor catalítico de hidrotratamiento a las condiciones requeridas para llevar a cabo las reacciones de hidrodeshidrogenación e hidrodeshidrogenación de asfaltenos principalmente, reduciendo la cantidad de metales pesados (Níquel y Vanadio) e incrementando substancialmente el volumen de destilados. De manera paralela, otras reacciones como son la hidrodeshidrogenación y la hidrodeshidrogenación se llevan a cabo.

Posteriormente, el efluente de la primera etapa de reacción pasa a una segunda etapa de reacción de hidrotratamiento, donde la hidrodeshidrogenación profunda e hidrodeshidrogenación son las reacciones principales, reduciendo el contenido de azufre total hasta un nivel requerido en el producto para su tratamiento en un esquema de refinación convencional. De manera paralela, otras reacciones como son la hidrodeshidrogenación y la hidrodeshidrogenación se llevan a cabo.

El catalizador de hidrodeshidrogenación (HDM) empleado en la primera etapa de reacción es un catalizador base níquel-molibdeno, en tanto que el catalizador de hidrodeshidrogenación (HDS) empleado en la segunda etapa de reacción es un

catalizador con base cobalto-molibdeno, ambos catalizadores utilizan como soporte gamma alúmina.

El catalizador de HDM exhibe un área superficial baja y un diámetro de poro y volumen de poro mayores que el catalizador de HDS. Los poros del catalizador de HDM están más concentrados en la región de 100 a 250 Amstrong (~70 %) mientras que para el catalizador de HDS la región con más concentración de poros es de 50 a 100 Amstrong (~60 %). El catalizador de HDM tiene aproximadamente el 20 % de poros mayores de 250 Amstrong, en tanto que esta región de poros es menor al 0.5 % en el catalizador de HDS (ver Tablas 3 y 18).

La principal ventaja de la presente invención es que el proceso de hidrotratamiento catalítico de hidrocarburos pesados del petróleo, que presentan una gravedad API menor a 25° y un contenido de destilados recuperados @ 538°C menor al 80 %volumen, se lleva a cabo mediante la combinación de condiciones de operación con baja presión, del tipo de reactor y del tipo de carga a hidrotratar, que en su conjunto proporcionan una alta capacidad de remoción de metales, de azufre, de nitrógeno y de asfaltenos, además de limitar la formación de sedimentos y lodos, para la obtención de un hidrocarburo hidrotratado de propiedades mejoradas. Las condiciones de operación con baja presión, a las cuales se lleva a cabo el proceso de la presente invención son, en forma general, las que se presentan en el Cuadro I, en tanto que para cada etapa de reacción se tiene que los intervalos de condiciones de operación con baja presión específicas o preferentes son los que se presentan en los Cuadros II y III, respectivamente.



En forma específica, se describe a continuación el diagrama de flujo de la figura 1 que ilustra la mejor forma conocida por el solicitante para llevar a cabo el proceso propuesto en la presente invención:

El hidrocarburo pesado del petróleo indicado en la línea (1), se introduce a un tanque de carga (2), y se envía a través de la bomba (3) para mezclarse con el hidrógeno indicado con la línea (7), el cual se encuentra constituido por una parte del hidrógeno fresco (5) e hidrógeno de recirculación (36).

El hidrógeno fresco indicado por la línea (4) se divide en dos partes, la primera parte (5) se inyecta junto con el hidrógeno de recirculación (36) al hidrocarburo pesado del petróleo (1), para enviarse mezclados (8) al reactor catalítico de la etapa I (12); y la segunda parte (6) es enviada al reactor catalítico de la etapa II (15).

La mezcla de alimentación e hidrógeno (8), se precalienta con el efluente del reactor (16) a través de un intercambiador de calor (9), para posteriormente incrementar su temperatura por medio de un calentador a fuego directo (10). El efluente calentado (11) se envía al reactor catalítico de la etapa I (12) a la temperatura de reacción indicada en el cuadro II, para que se lleven a cabo principalmente las reacciones de hidrodeshidrogenación e hidrodeshidratación, así como reacciones complementarias en menor grado de hidrodeshidrosulfurización e hidrodeshidronitrógeno.

El producto hidrotratado de la primera etapa de reacción (13) se mezcla con la otra parte del hidrógeno fresco indicada por la línea (6), para formar una corriente (14) que se introduce al reactor catalítico de la etapa II (15), donde se llevan a cabo principalmente las reacciones de hidrodeshidrosulfurización e

hidrodesnitrogenación, así como reacciones complementarias en menor grado de hidrodesmetalización e hidrodesintegración, de acuerdo a las condiciones de operación con baja presión indicadas en el cuadro III.

5 El producto hidrotratado en las dos etapas de reacción (16) es enfriado por medio del intercambiador de calor (9), sometido a una inyección de agua de lavado (18) y enfriado aún más por medio del intercambiador de calor (17), para después ser enviado al separador de alta presión (19), donde se efectúa la separación líquido-vapor.

10 El vapor separado (21), básicamente constituido por hidrógeno y ácido sulfhídrico, se divide en dos partes: a) la primer parte del vapor (23) se envía a un tanque de succión del compresor (32), donde se separan los hidrocarburos líquidos ligeros (33), de la corriente rica en hidrógeno (34) que se recircula al proceso mediante el compresor (35); b) la segunda parte del vapor (27) es enviada a endulzamiento de gas amargo. Adicionalmente, en este separador de  
15 alta presión se obtiene un excedente de agua amarga residual que se envía a tratamiento de aguas.

El efluente líquido (22) que contiene las sales de amonio disueltas en el agua amarga es separado del producto hidrotratado y enviado a tratamiento de aguas.

20 El efluente líquido (20) del separador de alta presión (19), se introduce a una válvula de expansión (24), para obtener una corriente líquido - vapor (25), que se introduce a un segundo separador operado a baja presión (26), del cual se obtiene una corriente de gas residual (28), que se envía a una planta de

tratamiento de gases para la recuperación de los hidrocarburos ligeros obtenidos en el proceso de la presente invención.

El efluente líquido (30) obtenido en el separador de baja presión (26), se envía mediante una bomba (31), a límites de batería para su procesamiento en el  
5 esquema convencional de refinación o para su venta como hidrocarburo ligero del petróleo. Adicionalmente, en este separador se obtiene un excedente de agua amarga residual (29) que se envía a tratamiento de aguas.

### EJEMPLOS

10 A fin de ilustrar mejor el proceso de la presente invención, a continuación se presentan ejemplos que apoyan lo anteriormente descrito, lo cual no limita el alcance de lo que aquí se reclama.

#### EJEMPLO 1

15 Una aplicación específica del proceso de hidrotratamiento catalítico de hidrocarburos pesados del petróleo, motivo de la presente invención, para obtener una carga típica a un esquema convencional de refinación o para venta como hidrocarburo de propiedades mejoradas, es la que se llevó a cabo al hidrotratar el crudo pesado con las propiedades específicas que se presentan en  
20 la Tabla 1, mediante la combinación de las condiciones de operación con baja presión que se muestran en la Tabla 2, en dos etapas de reacción de lecho fijo y el empleo de catalizadores de hidrodeshmetalización (HDM) e hidrodeshsulfurización (HDS), cuyas propiedades se presentan en la Tabla 3; que en su conjunto demuestran que aún cuando sorprendentemente se logran remociones

importantes de metales, de azufre total, de asfaltenos y de nitrógeno total, inesperadamente se limita la formación de sedimentos y lodos, y se obtiene el hidrocarburo hidrotratado de propiedades mejoradas que se presenta en la Tabla 4.

**Tabla 1.- Propiedades de un crudo pesado.**

Propiedades	Método ASTM	Valores
Gravedad API	D-287	20.91
Azufre total, %peso	D-4294	3.44
Nitrógeno total, ppm	D-4629	3,700
Asfaltenos, %peso	D-3279	12.4
Metales, ppm		
Ni+V		353.5
Sedimentos y lodos, %peso	D-4870	0.0
Composición, %volumen		
Fracción TIE-170 °C		15.6
Fracción 170-360 °C		25.5
Fracción 360-538 °C		21.4
Fracción 538 °C <sup>+</sup>		37.5
Fracción TIE-538 °C <sup>+</sup>		62.5

**Tabla 2.- Condiciones de operación con baja presión para el hidrotratamiento catalítico de un crudo pesado en dos etapas de reacción de lecho fijo.**

5

Condiciones de operación	Etapa	
	I	II
Temperatura, °C	400	400
Presión, kg/cm <sup>2</sup>	70	70
LHSV, h <sup>-1</sup>	1.0	0.5
Relación H <sub>2</sub> /HC, nl/l	890	890

**Tabla 3.- Propiedades de los catalizadores de HDM e HDS empleados en cada etapa de reacción.**

<b>Propiedades</b>	<b>Catalizador de HDM</b>	<b>Catalizador de HDS</b>
Etapa de reacción	I	II
Propiedades Físicas		
Tamaño nominal, cm.	0.254	0.158
Area superficial, m <sup>2</sup> /g	175	248
Volumen de poro, cm <sup>3</sup> /g	0.56	0.51
Diámetro de poro promedio, Å	127	91
Distribución porosa, %vol.		
< 50 Å	3.09	18.32
50-100 Å	6.71	58.45
100-250 Å	69.09	22.84
250-500 Å	15.02	0.23
500-2000 Å	6.09	0.16
> 2000 Å	---	---
Propiedades Químicas		
Molibdeno, %peso	10.66	12.89
Níquel, %peso	2.88	---
Cobalto, %peso		2.5
Sodio, ppm	412	---
Titanio, %peso	3.73	3.2

**Tabla 4.- Propiedades y composición de un crudo hidrotratado.**

<b>Propiedades</b>	<b>Método ASTM</b>	<b>ETAPA I</b>	<b>ETAPA II</b>
No. Reactores		1	1
Gravedad API	D-287	25.2	28.93
Azufre total, %peso	D-4294	1.77	0.66
Nitrógeno total, ppm	D-4629	2,616	2,045
Asfaltenos, %peso	D-3279	8.29	4.67
Metales, ppm			
Ni+V		228.7	113.8
Sedimentos y lodos, %peso	D-4870	0.12	0.65
Conversión, %volumen		36.0	68.3
Composición, %volumen			
Fracción TIE-170 °C		15.6	19.3
Fracción 170-360 °C		28.1	37.6
Fracción 360-538 °C		32.3	31.2
Fracción 538 °C <sup>+</sup>		24.0	11.9
Fracción TIE-538 °C <sup>+</sup>		76.0	88.1

En la Tabla 1 se observa que la alimentación no contiene sedimentos y lodos, ya que éstos se forman al llevarse a cabo cada una de las reacciones del proceso de hidrotratamiento.

En la Tabla 4 se muestra que los metales disminuyen, después de las dos etapas de reacción, de 353.5 ppm a 113.8 ppm, el azufre de 3.44 %peso a 0.66 %peso, los asfaltenos de 12.4 %peso a 4.67 %peso y el nitrógeno total de 3,700 ppm a 2,045 ppm.

Asimismo, en dicha tabla se aprecia que aún cuando se tienen remociones importantes de contaminantes después de realizar el hidrotratamiento (HDT) del

crudo pesado, la formación de sedimentos y lodos es de 0.65 %peso; valor inferior al límite aceptable de 0.8 %peso, para mantener la continuidad en la operación de estos procesos.

En la misma tabla se reporta que la gravedad API se incrementa de 20.91 a 28.93 °API y el contenido de destilados recuperados @ 538°C de 62.5 a 88.1 %volumen, obteniéndose una conversión de la carga de 68.3 %volumen.

Los resultados obtenidos demuestran que, con el proceso de hidrotratamiento catalítico de hidrocarburos pesados de la presente invención, mediante la combinación de condiciones de operación con baja presión, del tipo de reactor y del tipo de carga a hidrotratar, se remueven cantidades importantes de contaminantes e inesperadamente se limita la formación de sedimentos y lodos, a niveles inferiores al límite aceptable que garantiza la continuidad de la operación industrial, obteniéndose además una notable conversión de la carga para producir un hidrocarburo hidrotratado de propiedades mejoradas con niveles de contaminantes, gravedad API y destilados, dentro de los intervalos comúnmente reportados en las alimentaciones típicas a los esquemas de refinación.

Al respecto, es importante señalar que la conversión de la carga se calcula con la siguiente ecuación:

$$\text{Conversión} = \frac{(\text{Fracción } 538^{\circ}\text{C}^{+} \text{ en la carga}) - (\text{Fracción } 538^{\circ}\text{C}^{+} \text{ en el producto})}{(\text{Fracción } 538^{\circ}\text{C}^{+} \text{ en la carga})} \times 100$$



## EJEMPLO 2

Otra aplicación específica del proceso de hidrotratamiento catalítico de hidrocarburos pesados del petróleo de la presente invención, es la que se llevó a cabo al hidrotratar el crudo pesado del ejemplo 1, con las propiedades específicas reportadas en la Tabla 1, mediante la combinación de las condiciones de operación con baja presión que se muestran en la Tabla 5, en un sistema catalítico en dos etapas de reacción de lecho fijo y el empleo de catalizadores de HDM e HDS del ejemplo 1, cuyas propiedades se presentan en la Tabla 3; que en su conjunto demuestran en forma notable que se limita la formación de sedimentos y lodos, además de lograr remociones importantes de metales, de azufre total, de asfaltenos y de nitrógeno total, y de obtener el hidrocarburo hidrotratado de propiedades mejoradas que se presentan en la Tabla 6.

A diferencia del ejemplo anterior, para esta aplicación específica de la invención únicamente se modificaron la presión (a un valor menor) y el espacio velocidad (a un valor mayor) en la segunda etapa de reacción del proceso, para hacer aún menos severo el proceso, conservándose las demás condiciones de operación con baja presión, del tipo de reactor y del tipo de alimentación a hidrotratar sin alteración alguna.

**Tabla 5 .- Condiciones de operación con baja presión para el hidrotratamiento catalítico de un crudo pesado en dos etapas de reacción de lecho fijo.**

Condiciones de operación	Etapa	
	I	II
Temperatura, °C	400	400
Presión, kg/cm <sup>2</sup>	70	54
LHSV, h <sup>-1</sup>	1.0	1.0
Relación H <sub>2</sub> /HC, nl/n	890	890

5 **Tabla 6.- Propiedades y composición de un crudo hidrotratado**

Propiedades	Método ASTM	ETAPA I	ETAPA II
No. Reactores		1	1
Gravedad API	D-287	25.2	27.52
Azufre total, %peso	D-4294	1.77	0.802
Nitrógeno total, ppm	D-4629	2,616	2,310
Asfaltenos, %peso	D-3279	8.29	5.41
Metales, ppm			
Ni+V		228.7	135
Sedimentos y lodos, %peso	D-4870	0.12	0.32
Conversión, %volumen		36.0	42.4
Composición, %volumen			
Fracción TIE-170 °C		15.6	16.8
Fracción 170-360 °C		28.1	28.6
Fracción 360-538 °C		32.3	33.0
Fracción 538 °C <sup>+</sup>		24.0	21.6
Fracción TIE-538 °C <sup>+</sup>		76.0	78.4

En la Tabla 6 se reporta que los metales disminuyen, no tan sorprendentemente como en el ejemplo 1 pero sí en forma importante después de las dos etapas de reacción, de 353.5 ppm a 135 ppm, el azufre de 3.44 %peso a 0.802 %peso, los asfaltenos de 12.4 %peso a 5.41 %peso y el nitrógeno total de 3,700 ppm a 2,310 ppm.

Asimismo, en dicha tabla se muestra que aún cuando se tienen remociones importantes de contaminantes después de realizar el HDT del crudo pesado, la formación de sedimentos y lodos es sorprendentemente de 0.32 %peso; valor notablemente inferior al límite aceptable de 0.8 %peso, para mantener la continuidad en la operación de este tipo de procesos.

En la misma tabla se reporta que la gravedad API se incrementa de 20.91 a 27.52 °API y el contenido de destilados recuperados @ 538°C de 62.5 a 78.4 %volumen, obteniéndose una conversión de la alimentación de 42.4 %volumen, valor inferior al obtenido en el ejemplo 1, pero al mismo tiempo importante dado que se logró al disminuir la severidad del proceso.

Los resultados obtenidos confirman que la presente invención, en una de sus modalidades preferidas, al hacer aún menos severo el proceso de hidrotratamiento catalítico de hidrocarburos pesados, mediante la combinación de condiciones de operación con baja presión, del tipo de reactor y del tipo de carga a hidrotratar, sorprendentemente limita la formación de sedimentos y lodos, a niveles notablemente inferiores al límite aceptable que garantiza la continuidad de la operación industrial, aún cuando se remueven cantidades importantes de

contaminantes y de obtener una notable conversión de la carga para producir un hidrocarburo hidrotratado de propiedades mejoradas.

### EJEMPLO 3

5        Una aplicación específica más de la presente invención, para obtener una carga típica a un esquema convencional de refinación o para venta como hidrocarburo de propiedades mejoradas, se realizó al llevar a cabo el hidrotratamiento catalítico del crudo pesado de los ejemplos 1 y 2, con las propiedades específicas reportadas en la Tabla 1, mediante la combinación de: las  
10    condiciones de operación con baja presión que se presentan en la Tabla 7, en un sistema catalítico en dos etapas de reacción de lecho fijo y el empleo de catalizadores de HDM e HDS de los ejemplos 1 y 2, cuyas propiedades se presentan en la Tabla 3; que en su conjunto demuestran que se limita la formación de sedimentos y lodos, además de lograr remociones importantes de metales, de azufre  
15    total, de asfaltenos y de nitrógeno total, y de obtener el hidrocarburo hidrotratado de propiedades mejoradas que se presenta en la Tabla 8.

      A diferencia del ejemplo 1, para esta aplicación específica de la invención únicamente se modificó el espacio velocidad (a un valor mayor, igual al del ejemplo 2) en la segunda etapa de reacción del proceso, para hacer un proceso menos  
20    severo que el del ejemplo 1 pero mayor que el del ejemplo 2, conservándose las demás condiciones de operación con baja presión, del tipo de reactor y del tipo de alimentación a hidrotratar sin alteración alguna.

**Tabla 7.- Condiciones de operación con baja presión para el hidrotratamiento catalítico de un crudo pesado en dos etapas de reacción de lecho fijo.**

Condiciones de operación	Etapa	
	I	II
Temperatura, °C	400	400
Presión, kg/cm <sup>2</sup>	70	70
LHSV, h <sup>-1</sup>	1.0	1.0
Relación H <sub>2</sub> /HC, nl/l	890	890

5 **Tabla 8.- Propiedades y composición de un crudo hidrotratado.**

Propiedades	Método ASTM	ETAPA I	ETAPA II
No. Reactores		1	1
Gravedad API	D-287	25.2	27.99
Azufre total, %peso	D-4294	1.77	0.75
Nitrógeno total, ppm	D-4629	2,616	2,075
Asfaltenos, %peso	D-3279	8.29	4.72
Metales, ppm			
Ni+V		228.7	119.4
Sedimentos y lodos, %peso	D-4870	0.12	0.53
Conversión, %volumen		36.0	56.0
Composición, %volumen			
Fracción TIE-170 °C		15.6	17.5
Fracción 170-360 °C		28.1	33.9
Fracción 360-538 °C		32.3	32.1
Fracción 538 °C <sup>+</sup>		24.0	16.5
Fracción TIE-538 °C <sup>+</sup>		76.0	83.5

En la Tabla 8 se reporta que los metales disminuyen, casi tan sorprendentemente como en el ejemplo 1 después de las dos etapas de reacción, de 353.5 ppm a 119.4 ppm, el azufre de 3.44 %peso a 0.75 %peso, los asfaltenos de 12.4 %peso a 4.72 %peso y el nitrógeno total de 3,700 ppm a 2,075 ppm.

5 Asimismo, en dicha tabla se muestra que aún cuando se tienen remociones importantes de contaminantes después de realizar el HDT del crudo pesado, la formación de sedimentos y lodos es de 0.53 %peso; valor evidentemente inferior al límite aceptable de 0.80 %peso, para mantener la continuidad en la operación de éste tipo de procesos.

10 En la misma tabla se reporta que la gravedad API se incrementa de 20.91 a 27.99 °API y el contenido de destilados recuperados @ 538°C de 62.5 a 83.5 %volumen, obteniéndose una conversión de la alimentación de 56.0 %volumen, valor inferior al obtenido en el ejemplo 1 y superior al del ejemplo 2, pero al mismo tiempo importante dado que se logró al operar el proceso a una severidad  
15 intermedia, con respecto a los ejemplos 1 y 2.

Los resultados obtenidos reafirman que con el proceso de hidrotratamiento catalítico de hidrocarburos pesados de la presente invención, con importantes remociones de contaminantes, sorprendentemente se limita la formación de sedimentos y lodos a niveles notablemente inferiores al límite aceptable que  
20 garantiza la continuidad de la operación industrial del proceso y se obtiene un hidrocarburo hidrotratado de propiedades mejoradas con niveles de contaminantes, gravedad API y destilados, dentro de los intervalos comúnmente reportados en las cargas típicas a los esquemas de refinación.

#### EJEMPLO 4

Otra aplicación específica adicional de la presente invención, es la que se llevó a cabo al hidrotratar en dos corridas el crudo pesado de los ejemplos 1 a 3, con las propiedades específicas reportadas en la Tabla 1, mediante la combinación de las condiciones de operación con baja presión que se presentan en la Tabla 9, en un sistema catalítico en dos etapas de reacción de lecho fijo y el empleo de catalizadores de HDM e HDS de los ejemplos 1 a 3, cuyas propiedades se presentan en la Tabla 3; que en su conjunto demuestran en forma sorprendentemente notable que se limita la formación de sedimentos y lodos, que es una opción viable para la obtención de cargas típicas a los esquemas convencionales de refinación o para venta como hidrocarburo hidrotratado de propiedades mejoradas, tal como se reporta en la Tabla 10.

A diferencia del ejemplo 1, para esta aplicación específica de la invención se modificaron la temperatura (a valores menores), la presión (a un valor menor) y el espacio velocidad (a un valor mayor) en la segunda etapa de reacción del proceso, para hacer aún menos severo el proceso, conservándose las demás condiciones de operación con baja presión, del tipo de reactor y del tipo de alimentación a hidrotratar sin alteración alguna.

**Tabla 9.- Condiciones de operación con baja presión para el hidrotratamiento catalítico de un crudo pesado en dos etapas de reacción de lecho fijo.**

Condiciones de operación	Etapa		
	I	II	II
Temperatura, °C	400	360	380
Presión, kg/cm <sup>2</sup>	70	54	54
LHSV, h <sup>-1</sup>	1.0	1.0	1.0
Relación H <sub>2</sub> /HC, n/l	890	890	890

5 **Tabla 10 .- Propiedades y composiciones de crudos hidrotratados.**

Propiedades	Método ASTM	ETAPA I	ETAPA II	
Temperatura de operación, °C		400	360	380
No. Reactores		1	1	1
Gravedad API	D-287	25.2	26.28	26.72
Azufre total, %peso	D-4294	1.77	1.12	0.89
Nitrógeno total, ppm	D-4629	2,616	2,381	2,315
Asfaltenos, %peso	D-3279	8.29	6.41	5.65
Metales, ppm				
Ni+V		228.7	149.7	138.4
Sedimentos y lodos, %peso	D-4870	0.12	0.21	0.26
Conversión, %volumen	D-4870	36.0	36.3	39.7
Composición, %volumen				
Fracción TIE-170 °C		15.6	16.2	16.5
Fracción 170-360 °C		28.1	28.0	28.3
Fracción 360-538 °C		32.3	31.9	32.6
Fracción 538 °C <sup>+</sup>		24.0	23.9	22.6
Fracción TIE-538 °C <sup>+</sup>		76.0	76.1	77.4



En la Tabla 10 se reporta que los metales disminuyen, no tan sorprendentemente como en el ejemplo 1 pero sí en forma importante después del HDT, de 353.5 ppm a 149.7 y a 138.4 ppm, el azufre de 3.44 %peso a 1.12 y a 0.89 %peso, los asfaltenos de 12.4 %peso a 6.41 y a 5.65 %peso y el nitrógeno total de 3,700 ppm a 2,381 y a 2,315 ppm, para cada corrida a temperaturas de operación de 360 y a 380°C en la segunda etapa de reacción, respectivamente.

Asimismo, en dicha tabla se muestra que aún cuando se tienen remociones importantes de contaminantes después de realizar el HDT del crudo pesado, la formación de sedimentos y lodos es notoriamente sorprendente de 0.21 y 0.26 %peso para cada corrida en la segunda etapa a 360 y 380°C de temperatura de reacción, respectivamente; valores notablemente inferiores al límite aceptable de 0.8 %peso, para mantener la continuidad en la operación de este tipo de procesos.

En la misma tabla se reporta para cada corrida que la gravedad API se incrementa de 20.91 a 26.28 y a 26.72 °API y el contenido de destilados recuperados @ 538°C de 62.5 a 76.1 y a 77.4 %volumen, obteniéndose una conversión de la alimentación de 36.3 y de 39.7 %volumen, valores inferiores al obtenido en el ejemplo 1, pero al mismo tiempo importantes dado que se lograron al disminuir la severidad del proceso.

Los resultados obtenidos confirman que la presente invención, en dos de sus modalidades preferidas, al hacer aún menos severo el proceso de hidrotratamiento catalítico de hidrocarburos pesados, mediante la combinación de condiciones de operación con baja presión, del tipo de reactor y del tipo de carga a hidrotratar, sorprendentemente limita la formación de sedimentos y lodos, a niveles

notablemente inferiores al límite aceptable que garantiza la continuidad de la operación industrial, aún cuando se remueven cantidades importantes de contaminantes y de obtener una notable conversión de la carga para producir un hidrocarburo hidrotratado de propiedades mejoradas.

5

### EJEMPLO 5

En otra aplicación específica de la presente invención, para obtener una carga típica a un esquema convencional de refinación o para venta como hidrocarburo de propiedades mejoradas, es la que se llevó a cabo al hidrotratar en dos corridas el  
10 residuo de destilación atmosférica con las propiedades específicas que se presentan en la Tabla 11, mediante la combinación de las condiciones de operación con baja presión que se muestran en la Tabla 12, en dos etapas de reacción de lecho fijo y el empleo de catalizadores de hidrodeshmetalización (HDM) e hidrodeshsulfurización (HDS) de los ejemplos anteriores, cuyas propiedades se presentan en la Tabla 3;  
15 que en su conjunto demuestran que aún cuando se logran remociones importantes de metales, de azufre total, de asfaltenos y de nitrógeno total, inesperadamente se limita la formación de sedimentos y lodos, y se obtiene el hidrocarburo hidrotratado de propiedades mejoradas que se presenta en la Tabla 13.

A diferencia de los ejemplos anteriores, para esta aplicación específica de la  
20 invención se utilizó un hidrocarburo del petróleo mucho más pesado (con un valor menor de gravedad específica, una cantidad superior de contaminantes e inferior contenido de destilados recuperados @ 538 °C), variando las demás condiciones de

operación con baja presión en forma similar a los ejemplos referidos y conservando el mismo tipo de reactor.

En la Tabla 11 se observa que la carga casi no contiene sedimentos y lodos, ya que éstos se forman al llevarse a cabo cada una de las reacciones del proceso de

5 hidrotratamiento.

**Tabla 11.- Propiedades de un residuo de destilación atmosférica.**

Propiedades	Método ASTM	Valores
Gravedad API	D-287	7.14
Azufre total, %peso	D-4294	4.60
Nitrógeno total, ppm	D-4629	5,086
Asfaltenos, %peso	D-3279	17.74
Metales, ppm		
Ni+V		575.6
Sedimentos y lodos, %peso	D4870	<0.01
Composición, %volumen		
Fracción TIE-170 °C		0.0
Fracción 170-360 °C		1.1
Fracción 360-538 °C		34.9
Fracción 538 °C <sup>+</sup>		64.0
Fracción TIE-538 °C <sup>+</sup>		36.0

**Tabla 12 .- Condiciones de operación con baja presión para el hidrotratamiento catalítico de un residuo de destilación atmosférica en dos etapas de reacción de lecho fijo.**

Condiciones de operación	Etapa		
	I	II	II
Temperatura, °C	400	400	400
Presión, kg/cm <sup>2</sup>	70	70	70
LHSV, h <sup>-1</sup>	1.0	1.0	0.5
Relación H <sub>2</sub> /HC, nl/l	890	890	890

5 En la Tabla 13 se reporta que los metales disminuyen, sorprendentemente como en el ejemplo 1 después del HDT, de 575.6 ppm a 277.8 y a 217.5 ppm, el azufre de 4.60 %peso a 1.18 y a 1.02 %peso, los asfaltenos de 17.74 %peso a 10.8 y a 9.15 %peso y el nitrógeno total de 5,086 ppm a 3,040 y a 2,706 ppm, para cada  
 10 corrida a espacios velocidad (LHSV) de operación de 1.0 y de 0.5 h<sup>-1</sup> en la segunda etapa de reacción, respectivamente.

Asimismo, en dicha tabla, se muestra que aún cuando se tienen remociones importantes de contaminantes después de realizar el HDT del residuo de destilación atmosférica, la formación de sedimentos y lodos es inesperadamente de 0.035 y  
 15 0.044%peso para cada corrida en la segunda etapa a 1.0 y 0.5 h<sup>-1</sup> de espacios velocidad (LHSV) de reacción, respectivamente; valores sorprendentemente inferiores al límite aceptable de 0.8 %peso, para mantener la continuidad en la operación de este tipo de procesos.

**Tabla 13.- Propiedades y composiciones de residuos hidrotratados**

Propiedades	Método ASTM	ETAPA I	ETAPA II	
No. Reactores		1	1	1
LHSV, h <sup>-1</sup>		1.0	1.0	0.5
Gravedad API	D-287	13.94	16.85	17.73
Azufre total, %peso	D-4294	2.47	1.18	1.02
Nitrógeno total, ppm	D-4629	4520	3,040	2,706
Asfaltenos, %peso	D-3279	12.76	10.8	9.15
Metales, ppm				
Ni+V		364.9	277.8	217.5
Sedimentos y lodos, %peso		0.028	0.035	0.044
Conversión, %volumen		22.3	37.7	51.7
Composición, %volumen				
Fracción TIE-170 °C		1.7	3.7	3.8
Fracción 170-360 °C		12.9	16.3	20.6
Fracción 360-538 °C		35.7	40.1	44.7
Fracción 538 °C <sup>+</sup>		49.7	39.9	30.9
Fracción TIE-538 °C <sup>+</sup>		50.3	60.1	69.1

En la misma tabla se reporta para cada corrida que la gravedad API se incrementa de 7.14 a 16.85 y a 17.73 °API, y el contenido de destilados recuperados @ 538 °C de 36.0 a 60.1 y a 69.1 %volumen, obteniéndose una conversión de la carga de 37.7 y de 51.7 %volumen, conversiones inferiores al obtenido en el ejemplo 1, pero al mismo tiempo importantes dado que se lograron al hidrotratar un hidrocarburo del petróleo mucho más pesado con un valor menor de gravedad

específica, una cantidad superior de contaminantes e inferior contenido de destilados recuperados @ 538°C.

Los resultados obtenidos confirman que la presente invención, en dos de sus modalidades preferidas, al hidrotratar un hidrocarburo del petróleo sumamente pesado, mediante la combinación de condiciones de operación con baja presión, del tipo de reactor y del tipo de carga a hidrotratar, remueve cantidades importantes de contaminantes e inesperadamente limita la formación de sedimentos y lodos, a niveles sorprendentemente inferiores al límite aceptable que garantiza la continuidad de la operación industrial, obteniéndose además una notable conversión de la alimentación para producir un hidrocarburo hidrotratado de propiedades mejoradas con niveles de contaminantes, gravedad API y destilados, dentro de los intervalos comúnmente reportados en las cargas típicas a los esquemas de refinación.

#### EJEMPLO 6

Otra aplicación específica del proceso de hidrotratamiento catalítico de hidrocarburos pesados del petróleo de la presente invención, es la que se llevó a cabo al hidrotratar el residuo atmosférico del ejemplo 5, con las propiedades específicas reportadas en la Tabla 11, mediante la combinación de: las condiciones de operación con baja presión que se muestran en la Tabla 14, en un sistema catalítico en dos etapas de reacción de lecho fijo y el empleo de catalizadores de HDM e HDS de los ejemplos anteriores, cuyas propiedades se presentan en la Tabla 3; que en su conjunto demuestran en forma notable que se limita la formación de sedimentos y lodos, además de lograr remociones importantes de metales, de azufre

total, de asfaltenos y de nitrógeno total, y de obtener el hidrocarburo hidrotratado de propiedades mejoradas que se presentan en la Tabla 15.

A diferencia del ejemplo anterior, para este ejemplo únicamente se modificó la temperatura (a valores inferior y superior), para variar en ambos sentidos la  
5 severidad del proceso, conservándose las demás condiciones de operación con baja presión, del tipo de reactor y del tipo de alimentación a hidrotratar sin alteración alguna.

En la Tabla 15 se reporta que los metales disminuyen, sorprendentemente como en los ejemplos 1 y 5 después del HDT, de 575.6 ppm a 304 y a 231.9 ppm, el  
10 azufre de 4.60 %peso a 1.32 y a 0.95 %peso, los asfaltenos de 17.74 %peso a 11.25 y a 9.21 %peso y el nitrógeno total de 5,086 ppm a 3,340 y a 2,690 ppm, para cada corrida a temperaturas de operación de 380 y de 420 °C en la segunda etapa de reacción, respectivamente.

Asimismo, en dicha tabla se muestra que aún cuando se tienen remociones  
15 importantes de contaminantes después de realizar el HDT del residuo de destilación atmosférica, la formación de sedimentos y lodos es inesperadamente de 0.03 y 0.09 %peso para cada corrida en la segunda etapa a 380 y 420 °C de temperatura de reacción, respectivamente; valores sorprendentemente inferiores al límite aceptable de 0.8 %peso, para mantener la continuidad en la operación de este tipo de  
20 procesos.

**Tabla 14.- Condiciones de operación con baja presión para el hidrotratamiento catalítico de un residuo de destilación atmosférica en dos etapas de reacción de lecho fijo**

Condiciones de operación	Etapa		
	I	II	II
Temperatura, °C	400	380	420
Presión, kg/cm <sup>2</sup>	70	70	70
LHSV, h <sup>-1</sup>	1.0	1.0	1.0
Relación H <sub>2</sub> /HC, nl/l	890	890	890

5 **Tabla 15.- Propiedades y composiciones de residuos hidrotratados**

Propiedades	Método ASTM	ETAPA I	ETAPA II	
No. Reactores		1	1	1
Temperatura de operación, °C		400	380	420
Gravedad API	D-287	13.94	14.72	19.39
Azufre total, %peso	D-4294	2.47	1.32	0.95
Nitrógeno total, ppm	D-4629	4520	3,340	2,690
Asfaltenos, %peso	D-3279	12.76	11.25	9.21
Metales, ppm				
Ni+V		364.9	304	231.9
Sedimentos y lodos, %peso	D-4870	0.028	0.03	0.09
Conversión, %volumen		22.3	31.3	46.9
Composición, %volumen				
Fracción TIE-170 °C		1.7	2.8	2.8
Fracción 170-360 °C		12.9	15.9	21
Fracción 360-538 °C		35.7	37.3	42.2
Fracción 538 °C <sup>+</sup>		49.7	44.0	34.0
Fracción TIE-538 °C <sup>+</sup>		50.3	56.0	66.0



En la misma tabla se reporta para cada corrida que la gravedad API se incrementa de 7.14 a 14.72 y a 19.39 °API y el contenido de destilados recuperados @ 538 °C de 36.0 a 56.0 y a 66.0 %volumen, obteniéndose una conversión de la alimentación de 31.3 y de 46.9 %volumen, conversiones inferiores al obtenido en los  
5 ejemplos 1 y 5, pero igual de importantes.

Los resultados obtenidos confirman que la presente invención, en dos de sus modalidades preferidas, al hidrotratar un hidrocarburo del petróleo sumamente pesado, mediante la combinación de condiciones de operación con baja presión, del tipo de reactor y del tipo de alimentación a hidrotratar, remueve cantidades  
10 importantes de contaminantes e inesperadamente limita la formación de sedimentos y lodos, a niveles sorprendentemente inferiores al límite aceptable que garantiza la continuidad de la operación industrial, obteniéndose además una notable conversión de la carga para producir un hidrocarburo hidrotratado de propiedades mejoradas.

## **EJEMPLO 7**

Otra aplicación específica más del proceso de hidrotratamiento catalítico de hidrocarburos pesados del petróleo de la presente invención, es la que se llevó a cabo al hidrotratar un residuo de destilación atmosférica con propiedades diferente al empleado en los ejemplos 5 y 6, con las propiedades específicas que se presentan  
20 en la Tabla 16, mediante la combinación de: condiciones de operación con baja presión que se detallan en la Tabla 17, un sistema catalítico en dos etapas de reacción de lecho fijo y el empleo, en ambas etapas de reacción, de una mezcla de catalizadores de hidrodésintegración (usado y nuevo) en una proporción 70/30

%peso catalizador usado/catalizador nuevo, cuyas propiedades se presentan en la Tabla 18; que en su conjunto demuestran en forma notable que se limita la formación de sedimentos y lodos, además de lograr remociones importantes de metales, de azufre total, de asfaltenos y de nitrógeno total, y de obtener el hidrocarburo hidrotratado de propiedades mejoradas que se presentan en la Tabla 19.

A diferencia de los ejemplos 5 y 6, para esta aplicación específica de la invención se utilizó el mismo tipo de carga a hidrotratar pero un poco menos pesado (con un valor mayor de gravedad específica, una cantidad inferior de contaminantes y superior contenido de destilados recuperados @ 538 °C), variando el espacio velocidad (a valores menores) y la relación hidrógeno/hidrocarburo (a valores menores), además de incluir en esta modalidad el empleo de hidrógeno con diferente grado de pureza, para variar en ambos sentidos la severidad del proceso, manteniendo las demás condiciones de operación con baja presión en forma similar a los ejemplos referidos y conservando el mismo tipo de reactor.

En la Tabla 16 se observa que la alimentación no contiene sedimentos y lodos, ya que éstos se forman al llevarse a cabo cada una de las reacciones del proceso de hidrotratamiento.

En la Tabla 19 se reporta que los metales disminuyen, sorprendentemente como en los ejemplos anteriores después del HDT, de 353 ppm a 126, 176 y a 120 ppm, el azufre de 3.74 %peso a 1.297, 1.75 y a 1.71 %peso, los asfaltenos de 10.18 %peso a 5.64, 5.41 y a 5.19 %peso y el nitrógeno total de 4,400 ppm a 3,515, 3,990

y a 3,740 ppm, para cada corrida a espacios velocidad y pureza de hidrógeno diferentes, respectivamente.

**Tabla 16.- Propiedades de un residuo de destilación atmosférica**

Propiedades	Método ASTM	Valores
Gravedad API	D-287	9.25
Azufre total, %peso	D-4294	3.74
Nitrógeno total, ppm	D-4629	4,400
Carbón Ramsbottom, %peso	D-524	13.39
Asfaltenos, %peso	D-3279	10.18
Metales, ppm		
Ni+V		353
Sedimentos y lodos, %peso	D4870	0.0
Fracción 538°C <sup>+</sup> , %volumen		56.2
Fracción TIE-538°C <sup>+</sup> , %volumen		43.8

5

Asimismo, en dicha tabla se muestra que aún cuando se tienen remociones importantes de contaminantes después de realizar el HDT del residuo de destilación atmosférica, la formación de sedimentos y lodos es sorprendentemente menor al 0.05 %peso para las tres corridas en la segunda etapa de reacción; valores notablemente inferiores al límite aceptable de 0.8 %peso, para mantener la

10

continuidad en la operación de este tipo de procesos.

**Tabla 17.- Condiciones de operación con baja presión para el hidrotratamiento catalítico de un residuo de destilación atmosférica en dos etapas de reacción de lecho fijo**

Condiciones de operación	Etapa		
	I y II	I y II	I y II
Temperatura, °C	400	400	400
Presión, kg/cm <sup>2</sup>	70	70	70
LHSV, h <sup>-1</sup>	0.284	0.33	0.33
Relación H <sub>2</sub> /HC, nl/l	534	534	534
Pureza de hidrógeno, %mol.	75	75	100

5

En la misma tabla se reporta para cada corrida que la gravedad API se incrementa de 9.25 a 16.70, 15.39 y a 15.70 °API.

Los resultados obtenidos confirman que la presente invención, en tres de sus modalidades preferidas, al hidrotratar un hidrocarburo pesado del petróleo, mediante la combinación de condiciones de operación con baja presión, del tipo de reactor y del tipo de alimentación a hidrotratar, remueve cantidades importantes de contaminantes e inesperadamente limita la formación de sedimentos y lodos, a niveles sorprendentemente inferiores al límite aceptable que garantiza la continuidad de la operación industrial, para producir un hidrocarburo hidrotratado de propiedades mejoradas.

15

**Tabla 18.- Propiedades de los catalizadores de HDM e HDS usados y nuevos empleados en cada etapa de reacción**

Propiedades	CATALIZADOR	
	Usado	Nuevo
Propiedades Físicas		
Tamaño nominal, plg.	1/32	1/32
Area específica, m <sup>2</sup> /g	69.5	158
Volumen de poro, cm <sup>3</sup> /g	0.27	0.67
Diámetro de Poro Promedio, Å	147	148
Distribución porosa, %volumen		
< 50 Å	2.45	0.0
50-100 Å	53.94	40.0
100-250 Å	34.0	52.11
250-500 Å	4.88	4.71
500-2000 Å	4.73	3.18
Propiedades Químicas		
Molibdeno, %peso	3.64	8.33
Níquel, %peso	2.78	2.68
Vanadio, %peso	8.64	---
Sodio, %peso	0.18	0.037
Fierro, %peso	0.11	---
Azufre, %peso	17.17	---
Carbón, %peso	22.59	---

**Tabla 19.- Propiedades y composiciones de residuos de hidrotratados**

Propiedades	Método ASTM	Producto hidrotratado (Etapa II)		
LHSV, h <sup>-1</sup>		0.284	0.33	0.33
Pureza de hidrógeno, %mol.		75	75	100
Gravedad API	D-287	16.70	15.39	15.70
Azufre total, %peso	D-4294	1.297	1.75	1.71
Nitrógeno total, ppm	D-4629	3515	3,990	3,740
Asfaltenos, %peso	D-3279	5.64	5.41	5.19
Metales, ppm				
Ni+V		126	176	120
Sedimentos y lodos, %peso	D-8470	< 0.05	< 0.05	< 0.05

**EJEMPLO 8**

Otra modalidad específica más del proceso de hidrotratamiento catalítico de hidrocarburos pesados del petróleo de la presente invención, es la que se llevó a cabo al hidrotratar el mismo residuo de destilación atmosférica empleado en el ejemplo 7, con las propiedades específicas que se presentan en la Tabla 16, mediante la combinación de: condiciones de operación con baja presión que se detallan en la Tabla 17, un sistema catalítico en dos etapas de reacción de lecho ebullente y el empleo, en ambas etapas de reacción, de una mezcla de catalizadores de hidrodesintegración (usado y nuevo) en una proporción 70/30 %peso catalizador usado/catalizador nuevo, cuyas propiedades se presentan en la Tabla 18; que en su conjunto demuestran en forma notable que se limita la formación de sedimentos y lodos, además de lograr remociones importantes de metales, de azufre total, de

asfaltenos y de nitrógeno total, y de obtener el hidrocarburo hidrotratado de propiedades mejoradas que se presentan en la Tabla 20.

A diferencia del ejemplo anterior, para esta aplicación específica de la invención únicamente se varió el tipo de reactor en las dos etapas de reacción (a lecho ebullente), manteniendo las demás condiciones de operación con baja presión en forma similar al ejemplo referido, para observar la sensibilidad del proceso a este cambio.

En la Tabla 20 se reporta que los metales disminuyen, sorprendentemente como en el ejemplo anterior después del HDT, de 353 ppm a 129, 170 y a 150 ppm, el azufre de 3.74 %peso a 1.70, 1.85 y a 1.76 %peso, los asfaltenos de 10.18 %peso a 4.78, 5.68 y a 5.66 %peso y el nitrógeno total de 4,400 ppm a 3,580, 3,650 y a 3,610 ppm, para cada corrida a espacios velocidad y pureza de hidrógeno diferentes, respectivamente.

Asimismo, en dicha tabla se muestra que aún cuando se tienen remociones importantes de contaminantes después de realizar el HDT del residuo de destilación atmosférica, la formación de sedimentos y lodos es sorprendentemente de 0.56, 0.47 y 0.54 %peso para las tres corridas en la segunda etapa de reacción, respectivamente; valores sensiblemente superiores a los del ejemplo anterior pero notablemente inferiores al límite aceptable de 0.8 %peso, para mantener la continuidad en la operación de éste tipo de procesos.

En la misma tabla se reporta para cada corrida que la gravedad API se incrementa de 9.25 a 17.07, 16.25 y a 16.85 °API.

**Tabla 20.- Propiedades y composiciones de residuos en un reactor de lecho ebullente**

Propiedades	Método ASTM	Producto hidrotratado (Etapas I y II)		
LHSV, h <sup>-1</sup>		0.284	0.33	0.33
Pureza de hidrógeno, % mol.		75	75	100
Gravedad API	D-287	17.07	16.25	16.85
Azufre total, %peso	D-4294	1.70	1.85	1.76
Nitrógeno total, ppm	D-4629	3,580	3,650	3,610
Asfaltenos, %peso	D-3279	4.78	5.68	5.66
Metales, ppm				
Ni+V		129	170	150
Sedimentos y lodos, %peso	D-8470	0.56	0.47	0.54
Conversión, %volumen		7.8	9.3	14.2
Composición, %volumen				
Fracción TIE-170 °C		2.5	2.4	2.4
Fracción 170-360 °C		23.2	20.8	18.4
Fracción 360-538 °C		22.5	25.8	31.0
Fracción 538 °C+		51.8	51.0	48.2
Fracción TIE-538 °C+		48.2	49.0	51.8

Los resultados obtenidos reafirman que la presente invención, en tres de sus  
5 modalidades preferidas, al hidrotratar un hidrocarburo pesado del petróleo, mediante la combinación de condiciones de operación con baja presión, del tipo de reactor y del tipo de carga a hidrotratar, remueve cantidades importantes de contaminantes e inesperadamente limita la formación de sedimentos y lodos, a niveles inferiores al



límite aceptable que garantiza la continuidad de la operación industrial, para producir un hidrocarburo hidrotratado de propiedades mejoradas.

Para soportar aún más la novedad y actividad inventiva de la presente invención, enseguida se proporcionan ejemplos de aplicación que apoyan lo anteriormente descrito y que demuestran que el hidrotratamiento catalítico de hidrocarburos pesados del petróleo llevado a cabo a condiciones de operación diferentes a las establecidas en la presente invención mejoran las propiedades de la carga y remueven grandes cantidades de contaminantes, tal como la presente invención, a cambio de una formación considerable de sedimentos y lodos en el producto, lo cual impide la operación continua de dichos procesos, objetivo principal de los desarrollos tecnológicos de este tipo.

#### EJEMPLO 9

Este ejemplo no pertenece a la aplicación específica del proceso de hidrotratamiento catalítico de hidrocarburos pesados que se describe en la presente invención y se presenta con el fin de demostrar que utilizando condiciones de operación en el intervalo de baja presión, aunado a una alta relación de Hidrógeno/Hidrocarburo  $H_2/HC$ , en combinación con el tipo de reactor y tipo de carga, se obtienen conversiones altas en el intervalo de 50 a 80 %, tal como lo reportan las patentes descritas en los antecedentes, además de una alta formación de sedimentos y lodos.

Para tal efecto se realizó el hidrotratamiento de un residuo de vacío en un reactor catalítico de lecho ebullente. Las propiedades específicas de la carga se presentan en la Tabla 21 y las condiciones de operación son las de la Tabla 22. Las propiedades del residuo hidrotratado se indican en la Tabla 23.

- 5 Como se observa en la Tabla 23, después de realizar el HDT del residuo de vacío en un reactor de lecho ebullente, la formación de sedimentos y lodos es de 1.38 % peso. Este valor de sedimentos y lodos es superior al límite máximo aceptable de 0.80 %peso, para mantener la continuidad en la operación de este tipo de procesos, y también es superior a los reportados en todas las modalidades
- 10 preferidas de la presente invención.

**Tabla 21.- Propiedades de un residuo de destilación a vacío de un crudo pesado**

Propiedades	Método ASTM	Valores
Gravedad API	D-287	1.87
Azufre total, %peso	D-4294	5.07
Nitrógeno total, ppm	D-4629	6,200
Carbón Ramsbottom, %peso	D-524	25.41
Asfaltenos, %peso	D-3279	25.46
Metales, ppm		
Ni+V		777.9
Sedimentos y lodos, %peso	D4870	0.0
Fracción TIE-538°C <sup>+</sup> , %volumen		0.0

**Tabla 22.- Condiciones de operación para el hidrotratamiento catalítico de un residuo de destilación al vacío en un reactor de lecho ebullente**

Condiciones de operación	Lecho ebullente
Temperatura, °C	400
Presión, kg/cm <sup>2</sup>	100
LHSV, h <sup>-1</sup>	0.25
Relación H <sub>2</sub> /HC, nl/l	2,671
Pureza de hidrógeno, %mol.	100

5 **Tabla 23.- Propiedades y composición del residuo hidrotratado**

Propiedades	Método ASTM	Residuo hidrotratado
Gravedad API	D-287	21.19
Azufre total, %peso	D-4294	0.714
Nitrógeno total, ppm	D-4629	3,800
Asfaltenos, %peso	D-3279	3.67
Metales, ppm		
Ni+V		47
Sedimentos y lodos, %peso	D-8470	1.38
Conversión, %volumen		75.2
Composición, %volumen		
Fracción TIE-170 °C		6.5
Fracción 170-360 °C		36.4
Fracción 360-538 °C		32.3
Fracción 538 °C+		24.8
Fracción TIE-538 °C+		75.2

### EJEMPLO 10

Este otro ejemplo tampoco pertenece a la aplicación específica del proceso de hidrotratamiento catalítico de hidrocarburos pesados que se describe en la presente invención y se presenta también con el fin de demostrar que utilizando elevadas presiones de reacción durante el hidrotratamiento de un residuo de vacío en un reactor catalítico de lecho ebuliente no se minimiza la formación de sedimentos y lodos. Las propiedades específicas de la carga se describen en la Tabla 24 y las condiciones de operación son las de la Tabla 25. Las propiedades del residuo hidrotratado se indican en la Tabla 26.

En la Tabla 26 se observa que después de realizar el HDT del residuo de vacío en un reactor de lecho ebuliente, la formación de sedimentos y lodos presentes es de 1.0 % peso. Este valor de sedimentos y lodos esta en el límite superior del máximo aceptable de 0.80 %peso, para mantener la continuidad en la operación de este tipo de procesos, y también es superior a los reportados en todas las modalidades preferidas de la presente invención.

**Tabla 24.- Propiedades de un residuo de destilación al vacío**

Propiedades	Método ASTM	Valores
Gravedad API	D-287	3.73
Azufre total, %peso	D-4294	4.507
Nitrógeno total, ppm	D-4629	6,100
Carbón Conradson, %peso	D-524	22.59
Asfaltenos, %peso	D-3279	17.75
Metales, ppm		
Ni+V		502.6
Sedimentos y lodos, %peso	D4870	0.0
%volumen de destilados de TIE @ 538°C		0.0

5 **Tabla 25.- Condiciones de operación para el hidrotratamiento catalítico de un residuo de destilación al vacío en un reactor de lecho ebullente**

Condiciones de operación	Lecho ebullente
Temperatura, °C	420
Presión, kg/cm <sup>2</sup>	185
LHSV, h <sup>-1</sup>	0.30
Relación H <sub>2</sub> /HC, nl/l	1,335
Pureza de hidrógeno, %mol.	100

**Tabla 26.- Propiedades y composición del residuo hidrotratado**

<b>Propiedades</b>	<b>Método ASTM</b>	<b>Residuo hidrotratado</b>
Gravedad API	D-287	18.0
Azufre total, %peso	D-4294	2.12
Nitrógeno total, ppm	D-4629	3,760
Asfaltenos, %peso	D-3279	5.58
Metales, ppm		
Ni+V		68.4
Sedimentos y lodos, %peso	D-8470	1.0
Conversión, %volumen		71.9
Composición, %volumen		
Fracción TIE-170 °C		12.9
Fracción 170-360 °C		26.0
Fracción 360-538 °C		33.0
Fracción 538 °C+		28.1
Fracción TIE-538 °C+		71.9

Por lo tanto, de lo anteriormente descrito se puede observar claramente que existen diferencias substanciales entre los procesos descritos en el estado de la técnica y el proceso de la presente invención, resaltando los resultados del contenido de sedimentos y lodos en el hidrocarburo hidrotratado que en los ejemplos del estado de la técnica son iguales o superiores a 1 %peso y los de los ejemplos de la presente invención son inferiores a 0.65 %peso. A este respecto, cabe mencionar que para mantener la continuidad en la operación de los procesos de hidrotratamiento de

hidrocarburos pesados del petróleo, la formación de sedimentos y lodos se limita a un contenido máximo de 0.80 %peso.

## NOVEDAD DE LA INVENCION

Habiendo descrito la presente invención, ésta se considera como novedad y por lo tanto, se reclama como propiedad lo contenido en las siguientes cláusulas:

- 5 1. Un proceso en dos etapas de reacción para el hidrotratamiento catalítico de hidrocarburos pesados del petróleo que presentan altos contenidos de metales, azufre total, asfaltenos y nitrógeno total, el cual se lleva a cabo con una combinación de condiciones de operación en las que resalta la baja presión, tipo de reactor y tipo de alimentación, y que mejora las propiedades del  
10 hidrocarburo de alimentación, limitando la formación de sedimentos y lodos, además de lograr una alta remoción de contaminantes, caracterizado porque las condiciones de operación de la primera y segunda etapas de reacción son: presión de 40 a 130 kg/cm<sup>2</sup>, temperatura de 320 a 450°C, espacio velocidad (LHSV) de 0.2 a 3.0 h<sup>-1</sup>, y relación Hidrógeno/Hidrocarburo (H<sub>2</sub>/HC) de 350 a  
15 1,200 ln/l.
2. Un proceso en dos etapas de reacción para el hidrotratamiento catalítico de hidrocarburos pesados del petróleo, de conformidad con la cláusula 1, en el cual la primera etapa de reacción es de hidrodeshidrogenación de hidrocarburos e hidrodeshidrogenación de asfaltenos, caracterizado porque las condiciones de  
20 operación a las cuales se lleva a cabo esta primera etapa son: presión de 40 a 130 kg/cm<sup>2</sup>, temperatura de 320 a 450°C, espacio velocidad (LHSV) de 0.2 a 3.0 h<sup>-1</sup>, y relación Hidrógeno/Hidrocarburo (H<sub>2</sub>/HC) de 350 a 1,200 ln/l.



3. Un proceso en dos etapas de reacción para el hidrotratamiento catalítico de hidrocarburos pesados del petróleo, de conformidad con las cláusulas 1 y 2, en el cual la segunda etapa de reacción es de hidrodesulfurización e hidrodesnitrogenación de hidrocarburos, caracterizado porque las condiciones de operación a las cuales se lleva a cabo esta segunda etapa son: presión de 40 a 130 kg/cm<sup>2</sup>, temperatura de 320 a 450°C, espacio velocidad (LHSV) de 0.2 a 3.0 h<sup>-1</sup>, y relación Hidrógeno/Hidrocarburo (H<sub>2</sub>/HC) de 350 a 1,200 ln/l.
4. Un proceso en dos etapas de reacción para el hidrotratamiento catalítico de hidrocarburos pesados del petróleo, de conformidad con las cláusulas 1 a 3, caracterizado porque las condiciones de operación preferidas en la primera etapa de reacción son: presión de 45 a 90 kg/cm<sup>2</sup>, temperatura de 350 a 450°C, espacio velocidad (LHSV) de 0.2 a 2.0 h<sup>-1</sup>, y relación Hidrógeno/Hidrocarburo (H<sub>2</sub>/HC) de 450 a 1,050 ln/l.
5. Un proceso en dos etapas de reacción para el hidrotratamiento catalítico de hidrocarburos pesados del petróleo, de conformidad con las cláusulas 1 a 4, caracterizado porque las condiciones de operación preferidas en la segunda etapa de reacción son: presión de 45 a 90 kg/cm<sup>2</sup>, temperatura de 330 a 450°C, espacio velocidad (LHSV) de 0.2 a 2.0 h<sup>-1</sup>, y relación Hidrógeno/Hidrocarburo (H<sub>2</sub>/HC) de 450 a 1,050 ln/l.
6. Un proceso en dos etapas de reacción para el hidrotratamiento catalítico de hidrocarburos pesados del petróleo, de conformidad con las cláusulas 1 a 5, caracterizado porque minimiza la formación de sedimentos y lodos, a un valor máximo de 0.65 %peso del hidrocarburo hidrotratado.

7. Un proceso en dos etapas de reacción para el hidrotratamiento catalítico de hidrocarburos pesados del petróleo, de conformidad con las cláusulas 1 a 6, caracterizado porque tiene la capacidad de hidrotratar hidrocarburos pesados del petróleo con las siguientes propiedades: contenido de destilados recuperados @ 538 °C menor a 80 %volumen y gravedad API inferior a 32°.
8. Un proceso en dos etapas de reacción para el hidrotratamiento catalítico de hidrocarburos pesados del petróleo, de conformidad con las cláusulas 1 a 7, caracterizado porque tiene la capacidad de obtener valores de conversión de la carga hasta del 70 %volumen.
9. Un producto obtenido mediante el proceso en dos etapas de reacción, de conformidad con las cláusulas anteriores, caracterizado porque presenta propiedades mejoradas respecto a la carga en: la gravedad API hasta en aproximadamente 15 unidades y el contenido de destilados recuperados @ 538°C hasta en aproximadamente 50 %volumen, con respecto a la alimentación.

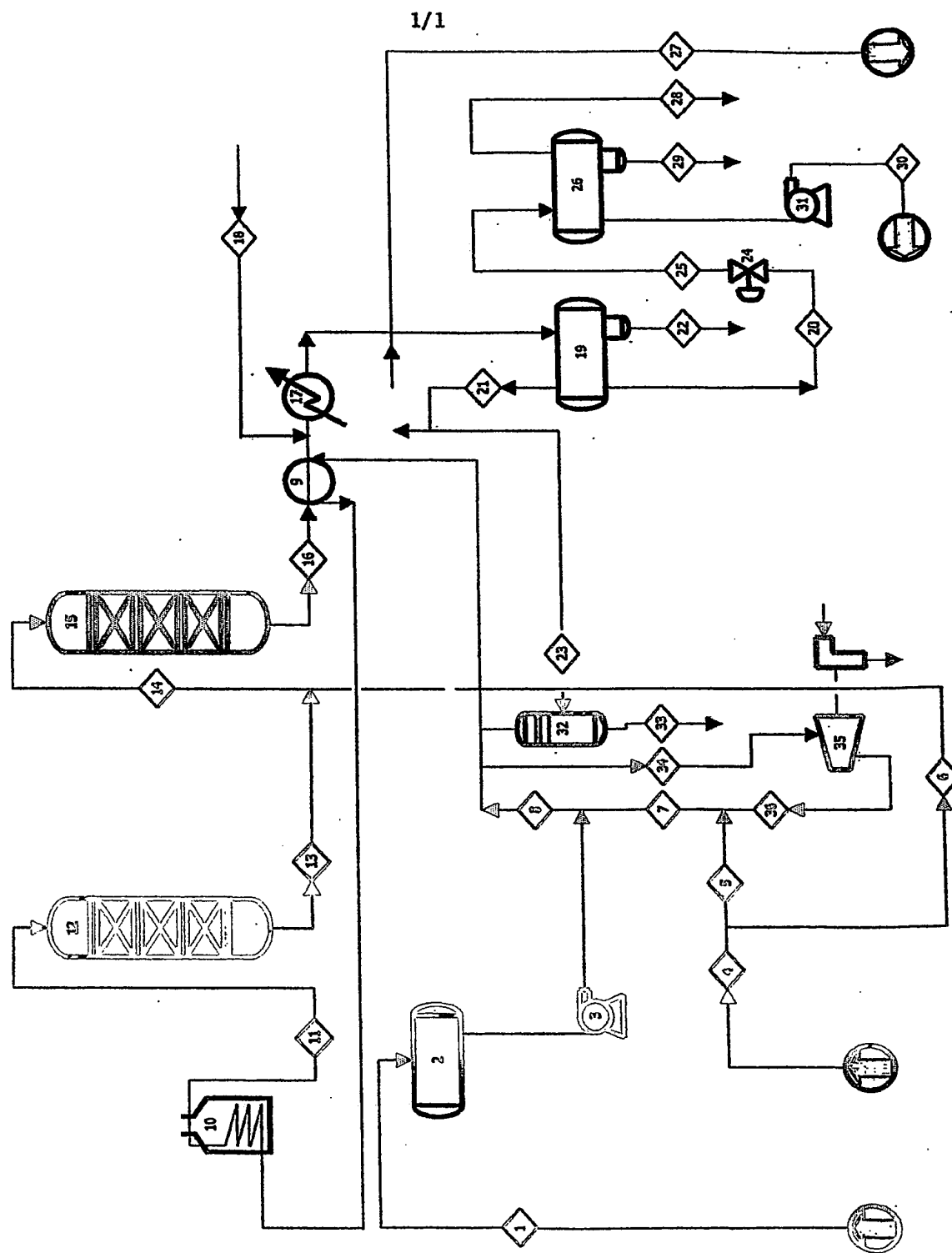


FIGURA 1

VIII-5-1	<b>Declaración: Divulgaciones no perjudiciales o excepciones a la falta de novedad</b> Declaración sobre las divulgaciones no perjudiciales o las excepciones a la falta de novedad (Reglas 4.17.v) y 51bis.1.a)v)) Nombre:	<b>respecto de la esta solicitud internacional</b>  <b>INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO declara que el objeto reivindicado en la esta solicitud internacional se divulgó como sigue:</b>
VIII-5-1	Tipo de divulgación:	<b>publicación</b>
(i) VIII-5-1	fecha de la divulgación:	<b>10 Julio 2002 (10.07.2002)</b>
(ii) VIII-5-1	Título de la divulgación:	<b>Hydroprocessing of Maya heavy crude oil in two stages</b>
(iii) VIII-5-1	Lugar de la divulgación:	<b>Estados Unidos de Norteamérica</b>
(iv) VIII-5-1	Esta declaración se hace para:	<b>todas las designaciones</b>
(v)		

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/MX03/00053

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(7) : C10G 65/12, 65/02

US CL : 208/58, 97, 211, 213, 251H, 254H

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 208/58, 97, 211, 213, 251H, 254H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
EAST search terms: hydrodemetallization, hydrodesulfurization, hydrocracking, hydrodenitrogenation, low pressure

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5,591,325 A (HIGASHI) 07 January 1997 (07.01.1997), see column 3, lines 1-12, 66, and 67; column 4, lines 1-13 and 42-67; and column 5, lines 1-6 and 48-60.	1 and 2
A	US 3,901,792 A (WOLK et al) 26 August 1975 (26.08.1975), see entire document.	1 and 2
A	US 4,657,664 A (EVANS et al) 14 April 1987 (14.04.1987), see entire document.	1 and 2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 October 2004 (12.10.2004)

Date of mailing of the international search report

02 NOV 2004

Name and mailing address of the ISA/US

Mail Stop PCT, Attn: ISA/US  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, Virginia 22313-1450  
Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

Walter D. Griffin

Telephone No. 571-272-1700

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/MX03/00053

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)

This international report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claim Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claim Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☒ Claim Nos.: 3-9  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐  
☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/MX03/00053

## A. CLASIFICACION DE LA INVENCIÓN

CIP (7) : C10G 65/12, 65/02

US CL : 208/58, 97, 211, 213, 251H, 254H

Según la Clasificación Internacional de Patentes (IPC) o la clasificación nacional y la IPC

## B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BUSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

U.S. : 208/58, 97, 211, 213, 251H, 254H

Otra documentación consultada además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Base de datos electrónica consultada durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, cuando sea aplicable, términos de búsqueda utilizados)

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS PERTINENTES

Categoría*	Identificación del documento, con indicación, cuando sea adecuado, de los pasajes pertinentes	N° de las reivindicaciones pertinentes
X	US 5,591,325 A (HIGASHI) 07 enero, véase columna 3, líneas 1-12, 66 y 67; columna 4, líneas 1-13 y 42-67; y columna 5, líneas 1-6 y 48-60. US 3,901,792 A (WOLK et al) 26 Agosto 1975 (26.08.1975), véase el documento entero.	1 y 2
A		1 y 2
A	US 4,657,664 A (EVANS et al) 14 Abril 1987 (13.04.1987), véase el documento entero.	1 y 2

☐ En la continuación del Recuadro C se relacionan documentos adicionales.

☐ Véase el Anexo de la familia de patentes.

\* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica que no se considera como particularmente pertinente

"E" documento anterior, publicado en la fecha de presentación internacional o con posterioridad a la misma

"L" documento que puede plantear dudas sobre reivindicación(es) de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la especificada)

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional, pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad y que no está en conflicto con la solicitud, pero que se cita para comprender el principio o la teoría que constituye la base de la invención

"X" documento de particular importancia; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o no puede considerarse que implique actividad inventiva cuando se considera el documento aisladamente

"Y" documento de especial importancia; no puede considerarse que la invención reivindicada implique actividad inventiva cuando el documento esté combinado con otro u otros documentos, cuya combinación sea evidente para un experto en la materia

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes

Fecha en la que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional

12 Octubre 2004 (12.10.04)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

02 noviembre 2004

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

Funcionario autorizado

Facsímil N°

Teléfono N°

# INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/MX03/00053

## **Recuadro I Observaciones cuando no han podido efectuarse búsquedas sobre ciertas reivindicaciones (continuación del punto 1 de la primera hoja)**

Este informe de búsqueda internacional no se ha establecido respecto de ciertas reivindicaciones, en virtud del Artículo 17.2)a), por las razones siguientes:

1. ☐ Reivindicaciones Nos.:  
debido a que se refieren a objetos para los que no se ha solicitado a esta Administración su búsqueda, concretamente:
2. ☐ Reivindicaciones Nos.:  
debido a que se refieren a partes de la solicitud internacional que no cumplen con las exigencias prescritas, de forma que no puede realizarse una búsqueda internacional significativa, específicamente:
3. ☒ Reivindicaciones Nos.: 3-9  
debido a que son reivindicaciones dependientes y no están redactadas de conformidad con la segunda y tercera frases de la Regla 6.4.a).

## **Recuadro II Observaciones cuando falta la unidad de la invención (Continuación del punto 2 de la primera hoja)**

La Administración encargada de la búsqueda internacional ha encontrado invenciones múltiples en esta solicitud internacional, como se indica a continuación:

1. ☐ Debido a que todas las tasas adicionales de búsqueda exigidas fueron pagadas en su momento por el solicitante, este informe de búsqueda internacional abarca todas las reivindicaciones para las que puede efectuarse la búsqueda.
2. ☐ Debido a que puede efectuarse la búsqueda respecto de todas las reivindicaciones susceptibles de búsqueda sin esfuerzo que justifique una tasa adicional, esta Administración no invita a pagar ninguna tasa adicional.
3. ☐ Debido a que sólo algunas de las tasas adicionales de búsqueda requeridas fueron pagadas en su momento por el solicitante, este informe de búsqueda internacional abarca únicamente las reivindicaciones para las que fueron pagadas las tasas, específicamente las reivindicaciones Nos.:
4. ☐ El solicitante no pagó en su momento las tasas adicionales de búsqueda requeridas. En consecuencia, este informe de búsqueda internacional se restringe a la invención mencionada en primer lugar en las reivindicaciones; abarca las reivindicaciones Nos.:

**Observación sobre protesta** ☐ Las tasas de búsqueda adicional fueron acompañadas por protesta del solicitante.  
☐ Ninguna protesta acompañó al pago de las tasas de búsqueda adicional.